

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 149**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/62** (2006.01)

**C10B 49/06** (2006.01)

**C10J 3/14** (2006.01)

**C10J 3/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864685 .6**

96 Fecha de presentación: **18.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2227312**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para el tratamiento renovado de gases de escape que contienen CO2**

30 Prioridad:

**20.12.2007 DE 102007062413**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**18.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**18.12.2012**

73 Titular/es:

**ECOLOOP GMBH (100.0%)  
GEHEIMRAT-EBERT-STRASSE 12  
38640 GOSLAR, DE**

72 Inventor/es:

**MÖLLER, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 393 149 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para el tratamiento renovado de gases de escape que contienen CO<sub>2</sub>.

El presente invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento renovado de gases de escape que contienen CO<sub>2</sub> en un proceso de reducción de múltiples etapas, realizándose que el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> es conducido en contracorriente con respecto a una masa orgánica descomponible térmicamente y en tal caso es transformado en gases de pirólisis .

Como uno de los mayores problemas de la actualidad es considerado el calentamiento global. Se designa como calentamiento global al aumento gradual, observado durante las décadas precedentes, de la temperatura media de la atmósfera próxima a la tierra y de los mares así como el calentamiento adicional esperado en el futuro. Su causa principal se encuentra, de acuerdo con la comprensión científica actual, en el refuerzo del efecto de invernadero provocado por los seres humanos. Éste modifica la composición de la atmósfera predominantemente mediante la combustión de combustibles fósiles y las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que resultan de esto. Estas emisiones son expulsadas por la actuación humana en fábricas, instalaciones industriales, centrales térmicas, automóviles, aviones, etc. Por consiguiente, se considera que la reducción de la expulsión de dióxido de carbono es una de las medidas técnicas más importantes para la protección del medio ambiente.

En todo el mundo se han emprendido numerosos esfuerzos para alcanzar una disminución de las emisiones de dióxido de carbono. En este contexto desempeñan un cometido importante el desarrollo y el empleo de fuentes alternativas de energía, que tienen un balance de CO<sub>2</sub> mejorado o incluso neutro. Se trata en este caso, por ejemplo, de la tecnología de las pilas o celdas de combustible, la obtención de energía a partir del sol, del viento y del agua, la utilización de fuentes portadoras de energía renovables. Un enfoque adicional consiste en el aprovechamiento global de la energía nuclear que, sin embargo, a causa de otros riesgos esenciales para el medio ambiente y de problemas de evacuación no resueltos, está fuertemente controvertido políticamente.

Con el fin de conseguir por lo menos una deceleración del aumento de las emisiones de dióxido de carbono, se trabaja intensamente en el mejoramiento de la eficiencia energética en todos los sectores solamente concebibles de la actuación humana. En este contexto se trata de la eficiencia del empleo y de la transformación de energía, por lo tanto de la relación de la utilidad al consumo de energía. Esta relación es relevante tanto en el caso de la generación de energía secundaria, tal como p.ej. de corriente eléctrica en centrales energéticas, como también en el caso del aprovechamiento de energía primaria o secundaria. Se está trabajando constantemente, por ejemplo por medio de tecnologías de centrales energéticas, en el mejoramiento de los grados de rendimiento al realizar la generación de energía. Así, p.ej. la técnica autotérmica de gasificación del carbón se propuso en numerosas solicitudes de patentes en combinación con centrales energéticas para la generación de corriente eléctrica. De esta manera los productos de gasificación gaseosos podían ser hechos circular a través de turbinas de gas y mediante correspondientes acoplamientos de energía integrados se podía realizar de esta manera un grado de rendimiento mejorado de tales instalaciones. Unos procedimientos de este tipo se describen por ejemplo en los documentos de patentes alemanas DE 3241169 C2, DE 694 04 187 T2, DE 3817690 A1 o DE 3617364 A1. Además, se está intentando constantemente optimizar el consumo específico de energía de procesos industriales, viviendas, vehículos automóviles, aparatos eléctricos, etc.

Otros proyectos de investigación y desarrollo se han establecido como misión estructurar unas grandes fuentes emisoras de dióxido de carbono, por ejemplo centrales energéticas con carbón, como unas denominadas centrales energéticas libres de dióxido de carbono. En este contexto, se proponen unos procedimientos, que prevén una adsorción o respectivamente absorción de dióxido de carbono a partir de gases de humos mediante sistemas de aparatos lavadores con determinados medios de adsorción o respectivamente absorción. Tales procedimientos se describen por ejemplo en los documentos DE 697 26039, DE 695 03 036, DE 10 2005 050 385 A1, DE 699 31 418 T2, DE 694 32 376 T2, DE 694 28 057 T2 y DE 603 10 594 T2. Otros procedimientos proponen el enriquecimiento de dióxido de carbono a partir de gases de humos por medio de tecnologías que utilizan membranas, divulgadas p.ej. en el documento DE 699 10 441. Otros procedimientos, por ejemplo en el documento DE 199 40 371 describen la separación por congelación de dióxido de carbono a partir de gases de humos. Otro procedimiento divulga en el documento DE 698 15 762 T2 la transformación de dióxido de carbono con hidrógeno para formar carbono sólido.

Ciertos procedimientos para el enriquecimiento o respectivamente la separación de dióxido de carbono a partir de gases de humos exigen un correspondiente almacenamiento del dióxido de carbono, con el fin de evitar persistentemente una emisión hacia la atmósfera. Para esto se proponen unos procedimientos, que prevén la eliminación de dióxido de carbono en el mar profundo. Tales procedimientos se divulgan, por ejemplo, en los documentos DE 691 04 274 T2 o DE 696 10 231 T2. Otro enfoque adicional consiste en el almacenamiento de dióxido de carbono licuado en la corteza terrestre. Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP 1 571 105 A2. Un procedimiento adicional propone en el documento EP 0963 780 A1 la eliminación de CO<sub>2</sub> a partir de gases de escape, siendo transformado este CO<sub>2</sub> entonces bajo tierra por conversión bacteriana en metano y siendo almacenado allí.

5 Junto a las grandes fuentes emisoras de dióxido de carbono más arriba descritas, existen unos procesos con un muy alto consumo de energía que, junto a la emisión de CO<sub>2</sub> por combustión de materiales fósiles portadores de energía, generan adicionalmente CO<sub>2</sub> como producto de acoplamiento y por consiguiente emiten una carga muy alta de CO<sub>2</sub> en forma de una mezcla a base de gases de humos y de proceso. En este caso se trata de unos procesos de calcinación, que transforman en particular los carbonatos en óxidos por separación térmica de CO<sub>2</sub>. En este contexto se emplean en la mayor parte de los casos unos hornos de calcinación calentados por combustibles fósiles.

10 Para la generación de las altas temperaturas necesitadas, los hornos de calcinación tienen unas zonas de quemadores o lanzas de quemadores, en cuyos casos se puede tratar de unos sistemas de quemadores, que se pueden hacer funcionar con los más diversos materiales fósiles portadores de energía, tales como por ejemplo un gas natural, un aceite de calefacción o materiales portadores de carbono en forma de polvo, en algunas regiones se emplean también unas fuentes portadoras de energía alternativas. Constituye estado de la técnica en la industria del cemento el empleo de p.ej. combustibles secundarios y en la industria de la cal el empleo de p.ej. una grasa animal.

15 Se emplean hornos de calcinación, por ejemplo en una escala muy grande, para la producción de cemento, magnesita (óxido de magnesio) y para la obtención de cal viva (óxido de calcio). Junto con algunos tipos de hornos especiales se emplean principalmente hornos tubulares rotatorios en el sector del cemento. Para la producción de cal viva se han impuesto unos hornos de cuba de calcinación, puesto que este tipo de horno es apropiado especialmente para la producción de cal viva en forma de trozos grandes y frente a otros tipos de hornos, tales como p.ej. los hornos tubulares rotatorios, tienen la ventaja de un más bajo empleo específico de energía y por consiguiente también de una más baja emisión específica de CO<sub>2</sub>.

20 El óxido de calcio constituye en todo el mundo una de las más importantes materias primas, cuya cantidad producida es estimada anualmente en aproximadamente 140 millones de toneladas.

25 A los denominados hornos de cuba de cal se les aporta como materia prima una piedra caliza (carbonato de calcio) en diversos tamaños de granos, pero en forma de trozos gruesos con ayuda de unos sistemas especiales de alimentación por el extremo superior de la cuba del horno a través de la tapa. En la mayor parte de los casos se utilizan en este caso los denominados sistemas de cubas rotatorias que previenen una segregación o desmezcladura del material a causa de los diferentes tamaños de granos.

30 La piedra caliza atraviesa entonces la cuba del horno desde arriba hacia abajo, siendo calentada ésta de modo continuo por unos gases calientes que circulan desde abajo hacia arriba. Estos gases calientes son generados por regla general mediante una combustión directa de la carga a granel del horno con combustibles fósiles en una o varias zonas de quemadores. En la zona de quemadores o respectivamente en la proximidad de las lanzas de quemadores, la piedra caliza es calentada a aproximadamente 900 a 1.200 °C hasta llegar al núcleo de las partículas. De esta manera tiene lugar una disociación térmica del carbonato de calcio, con lo cual se separa dióxido de carbono, que luego, en común con los gases calientes, circula a través de la carga a granel del horno hacia arriba. Se habla en este caso también de una desacidificación térmica, a partir de la cual resulta como residuo sólido cal viva. La cal viva, después de haberse desplazado a través de la zona de quemadores, es enfriada en la zona inferior de la cuba del horno, mediante un aire de combustión que circula en sentido contrario, el cual es introducido dosificadamente por el fondo de la cuba, es hecha salir a través del dispositivo de retirada fuera de la cuba del horno y a continuación es transformada por tamizado en unas fracciones definidas de tamaños de granos.

40 Los combustibles empleados en el caso de la producción de cal viva deben tener solamente un muy pequeño contenido de azufre, puesto que el dióxido de azufre resultante al realizar la combustión reacciona con la carga a granel de cal en la cuba del horno y conduce a una intolerable pérdida de calidad de la cal viva. Además, la utilización conjunta de combustibles fósiles como una adición a la carga a granel de cal es posible solamente con combustibles pobres en cenizas y lo más puros que sea posible, con el fin de reducir una contaminación de la cal viva.

45 El dióxido de carbono resultante como producto de acoplamiento se mezcla con los gases calientes procedentes de la combustión directa y abandona la cuba del horno a través de uno o varios orificios para la salida de gases, existentes en la zona superior de la cuba del horno, siendo liberado el gas a continuación, a través de unas instalaciones de filtración, del polvo conjuntamente arrastrado y siendo usualmente descargado a la atmósfera como gas de humos. Los hornos de cuba de cal se hacen funcionar por regla general con aire como gas de oxidación y tienen en el gas de humos un contenido de dióxido de carbono hasta de 28 % en volumen. Mediante la purificación del gas de humos, que por regla general falta, se pueden añadir al material a granel en unos hornos de cuba de cal solamente de manera condicionada unos combustibles, que tienen una alta proporción de compuestos orgánicos volátiles, tal como p.ej. ocurre en el caso de una antracita, puesto que éstos son expulsados antes del uso en la zona de quemadores y son emitidos conjuntamente con el gas de humos. El procedimiento térmico expuesto tiene un consumo muy intenso de energía, puesto que para la producción de cal viva en instalaciones no optimizadas se necesitan hasta 4,9 GJ de energía térmica por tonelada de cal viva producida. Esto significa que para la calefacción de los hornos de cuba de calcinación se necesitan unas muy grandes cantidades empleadas específicas de

combustibles fósiles que, juntamente con el CO<sub>2</sub> resultante de la desacidificación térmica del carbonato de calcio, conducen a una considerable emisión de CO<sub>2</sub> (véase la siguiente Tabla 1).

Tabla 1

Combustible fósil	Consumo de combustible fósil [t/t de CaO]	Emisión global de CO <sub>2</sub> a partir de la combustión de combustibles fósiles y de la desacidificación térmica [t/t de CaO]
Aceite pesado de calefacción	0,11	1,13
Antracita	0,14	1,21
Coque	0,16	1,21
Gas natural	0,092	1,01

5 En el pasado se emprendieron grandes esfuerzos para disminuir el consumo específico de energía del proceso de calcinación de cal y por consiguiente también la emisión de CO<sub>2</sub>. Mediante diferentes perfeccionamientos técnicos de los hornos de cuba de cal se pudo optimizar el empleo específico de energía. Esto concierne por ejemplo a la recuperación de energía mediante una conducción optimizada del aire de combustión o mediante unas construcciones de cubas especiales para la distribución optimizada de la energía. Además, se desarrolló también  
 10 una nueva generación de hornos de cubas paralelas, en los cuales el calor residual del proceso de combustión puede ser aprovechado en una de las cubas del horno para el precalentamiento de la piedra caliza en la segunda cuba del horno y este proceso tiene lugar de manera alternada en las dos cubas del horno.

Mediante este progreso técnico se pudo disminuir ciertamente de modo considerable el empleo específico de energía mediante una tecnología optimizada de hornos, aun cuando el proceso tiene naturalmente un cierto  
 15 consumo mínimo de energía que, en el caso de instalaciones de hornos de cuba que trabajan de manera óptima, está situado aproximadamente en la región de 3,5 GJ por tonelada de cal viva producida, y sobre el que se puede influir solo de una manera insignificante. De esta manera, también la emisión específica de CO<sub>2</sub> con aproximadamente 1 tonelada por tonelada de cal viva producida (en el ejemplo de una antracita) ha llegado a un mínimo técnicamente realizable actualmente.

20 El documento de patente europea EP 107 131 B1 describe un procedimiento para la gasificación de un material rico en carbono y para la producción de productos procedentes de una reducción carbotérmica. Estos productos y los materiales residuales sólidos remanentes son dejados salir en forma líquida fundida por el fondo del horno de cuba. De esta manera se influye desventajosamente sobre el balance de energía, puesto que las masas fundidas p.ej. en el caso del carburo de calcio pueden estar calientes a más de 2.000 °C. En primer término, este documento se  
 25 refiere a la producción de un gas de síntesis.

El documento de solicitud de patente alemana DE 103 48 116 A1 describe un procedimiento para la producción de un CO muy puro, estando compuesta la corriente de masa sólida a base de las propias masas orgánicas que se han de gasificar. Se menciona explícitamente el hecho de que las proporciones de cal son indeseadas en el caso de este procedimiento especial.

30 El documento de patente de los EE.UU. US 3 841 851 A describe un reactor con una etapa de tratamiento mecánico para un lecho de reactor a base de unas masas que contienen carbono y unas proporciones definidas de componentes inorgánicos. Éstos son fundidos en la parte inferior del reactor y hechos salir en estado líquido.

El documento US 6 527 980 B1 describe un reactor que se hace funcionar catalíticamente, que utiliza exclusivamente productos de partida gaseosos y que no gasifica materiales sólidos de ningún tipo.

35 El documento US 4.748.010 A describe un procedimiento de dos etapas, en el que en una primera etapa se calcina parcialmente una piedra caliza y ésta se emplea entonces en una segunda etapa. No se describe el tratamiento de gases de escape que contienen CO<sub>2</sub>.

El documento de patente británica GB 1 453 787 describe un procedimiento para la gasificación de una masa de material sólido que contiene carbono, descomponible térmicamente, mediando aportación de dióxido de carbono. En  
 40 este caso, un gas que contiene dióxido de carbono es conducido en contracorriente con la masa de material sólido a través de varias zonas hasta llegar a una zona de compensación de la presión y en tal caso es transformado en gases de pirólisis. La masa de material sólido es puesta en contacto a unas temperaturas situadas por debajo de 700 °C y, a unas temperaturas crecientes en la dirección de circulación de la masa de material sólido, con unos gases que circulan en contracorriente, hasta que a unas temperaturas a partir de 1.000 °C y a una correspondiente presión la masa con dióxido de carbono es transformada en monóxido de carbono. Después de esto, la masa de material sólido todavía remanente es enfriada en contracorriente con el gas que contiene dióxido de carbono y es sacada. La masa sacada de material sólido es conducida de retorno al circuito. No está previsto el empleo adicional  
 45 de un material a granel no gasificable.

El documento GB 2110231A describe un procedimiento para la producción de un gas de síntesis a partir de desechos.

5 Para el invento se ha establecido por lo tanto la misión de poner a disposición un procedimiento que ejecute de una manera técnicamente más sencilla el tratamiento renovado de gases de escape que contienen CO<sub>2</sub> y que de un modo atractivo económicamente conduzca a un ahorro significativo de combustibles fósiles.

10 El problema planteado por esta misión es resuelto conforme al invento mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> es transformado, mediante una reducción económica con una masa orgánica pirolizable en un procedimiento casi autotérmico, entre otras cosas en un gas de pirólisis, y este gas de pirólisis puede ser puesto a disposición de nuevo como gas de combustión o material de partida para procesos térmicos. El material a granel no gasificable es conducido en tal caso en un circuito. Se forma un lecho en desplazamiento y éste sirve principalmente como medio de transporte para los materiales participantes en el procedimiento, pero por sí mismo no participa en la reacción de gasificación. Al mismo tiempo, éste asegura la permeabilidad a los gases para la contracorriente gaseosa.

15 Se ha comprobado que el presente procedimiento, en el caso de la utilización de una masa orgánica pirolizable, por ejemplo también de fracciones de desechos o residuos que contienen materiales sintéticos o también con una biomasa, se puede llevar a cabo de una manera ampliamente autotérmica, realizándose que la masa orgánica pirolizable pone a disposición casi completamente la energía necesaria para la reducción del dióxido de carbono. Además de esto, en el caso del procedimiento a partir de la masa orgánica pirolizable resulta proporcionalmente un coque de pirólisis, que pone a disposición parcialmente el carbono necesario para la transformación. Además, se ha  
20 mostrado que la realización de esta reducción es favorecida especialmente por medio de la utilización de un lecho de reacción en forma de trozos gruesos que se compone de un material a granel refractario, puesto que éste hace posible también la circulación en contracorriente de los gases. De manera preferida, el material a granel se compone de materiales calcinados de carácter básico, tales como p.ej. óxido de calcio, evitándose totalmente en este caso la formación de dioxinas y furanos y pudiendo efectuarse de una manera especialmente sencilla una separación de  
25 materiales contaminantes dañinos, tales como por ejemplo metales pesados o halógenos, por fijación a un óxido de calcio en forma de polvo.

Fundamentalmente, pueden pasar a emplearse también sin embargo otros materiales a granel como un lecho en desplazamiento, tal como p.ej. materiales metálicos o cerámicos, pero también compuestos precursores de  
30 materiales calcinados de carácter básico, tales como p.ej. piedra caliza. Dependiendo del perfil de variación de las temperaturas, ésta puede ser conducida de manera casi inerte en el circuito o puede ser quemada en su superficie mediante una elevación deliberada de la temperatura en la etapa de generación de monóxido de carbono, con lo que se genera una superficie reactiva a base de CaO que, tal como se ha descrito precedentemente, es ventajosa para la fijación de materiales contaminantes dañinos.

35 Como cuestión especialmente ventajosa se comprobó además el hecho de que, mediante el aprovechamiento del lecho de reacción en contracorriente con el gas de combustión producido, es posible un aprovechamiento casi óptimo de la energía dentro del proceso de reducción.

Unos convenientes tamaños de granos del material a granel en forma de trozos gruesos, conducido en circuito, se presentan en un orden de magnitud de 0,5 - 15 cm.

40 De manera preferida, en la etapa intermedia C se ajusta una temperatura de 600 - 1.000 °C y se reduce la presión, de modo tal que, en esta etapa, una pirólisis de la masa orgánica y la reacción en equilibrio de Boudouard transcurren una junto a otra a una baja presión y a una baja temperatura. Se ha mostrado que en el caso de estos valores los procesos de reacción deseados transcurren de una manera óptima, refiriéndose el dato de una presión reducida a la presión del medio ambiente.

45 La etapa de enfriamiento asegura la eficiencia energética especial del procedimiento y procura que queden solamente materiales residuales sólidos y un material a granel en forma de trozos gruesos.

Para el ajuste de una determinada presión, está previsto, en un perfeccionamiento del procedimiento, que en una zona A de compensación de la presión situada por encima de la zona B de generación de gas combustible se emplee una mezcla de materiales a granel uno grueso y otro finamente dividido como almacén de presión.

50 Ejemplos de una regulación de la temperatura y de la presión en las zonas individuales del procedimiento son la composición deliberada de las masas de materiales sólidos, es decir una elección deliberada de los materiales y de la distribución de los tamaños de granos, la elección de la velocidad de paso de la corriente de masa de material sólido y/o el ajuste de la relación de la masa orgánica descomponible térmicamente, que se ha añadido, al CO<sub>2</sub> y eventualmente al gas que contiene oxígeno, añadido a ésta.

Es especialmente preferida una corriente de masa de material sólido que se compone de una cal de trozos gruesos y de trozos finos y una masa orgánica descomponible térmicamente, añadiéndose adicionalmente un material portador de carbono, por ejemplo con el fin de ajustar unas propiedades deliberadas del gas de pirólisis resultante.

5 Un perfeccionamiento especialmente preferido del procedimiento prevé que los transcurros precedentemente descritos se lleven a cabo en un horno de cuba de calcinación, siendo conducido el material a granel a través de la cuba del horno desde arriba hacia abajo, de manera tal que los componentes que contienen carbono se disocian térmicamente mediando una amplia exclusión del oxígeno y mediando producción de unos gases de pirólisis que contienen moléculas de cadena corta con una longitud de cadena  $< C_4$  y de un coque de pirólisis, y siendo los gases resultantes retirados por aspiración desde el horno de cuba de calcinación.

10 La utilización de un horno de cuba de calcinación en el marco del procedimiento conforme al invento ofrece la ventaja de que la corriente de material a granel, en el caso de una retirada continua por el extremo inferior del horno de cuba de calcinación, se mueve por sí sola bajo su fuerza de gravedad a través de éste, mientras que a la inversa la contracorriente que se compone del  $CO_2$  introducido por el fondo del horno de cuba de calcinación y de los gases que resultan seguidamente mediante las reacciones en las zonas individuales, se puede mover sin dificultades a través de la corriente de material a granel poroso.

15 La exclusión del oxígeno procura, por una parte, las deseadas condiciones de reducción favorables para la generación del monóxido de carbono, pero también se opone a la formación, por ejemplo, de dioxinas y furanos, que podrían formarse en el caso de estar presente el oxígeno, a causa de los halógenos, presentes posiblemente en la masa descomponible térmicamente. De esta manera, el procedimiento permite también el empleo en condiciones normales de unos desechos que son difíciles de evacuar, tales como p.ej. los de PVC (poli(cloruro de vinilo)) y demás desechos de materiales sintéticos, maderas residuales cargadas, betún, suelos infestados con aceites y similares. El procedimiento se puede emplear por consiguiente también como procedimiento de evacuación a vertederos para estos materiales y p.ej. también las denominadas fracciones ligeras de dispositivos desmenuzadores (en inglés Shredder) se puede emplear como material residual del reciclado de vehículos automóviles.

Es especialmente ventajoso, entre otras cosas también por este motivo, el empleo de materiales calcinados de carácter básico como un material a granel, de manera preferible en la forma de cal viva. Acerca de la evitación de la formación de dioxinas y furanos a causa de este material como material a granel, ya se ha discutido detalladamente más arriba.

30 La separación de materiales contaminantes dañinos, ya abordada asimismo, por fijación de óxido de calcio en forma de polvo, se puede completar mediante el recurso de que en la etapa D de generación de gases de combustión y/o en la etapa intermedia C las partículas en forma de polvo y finamente divididas se pueden eliminar desde la corriente de masa, pudiéndose llevar a cabo de manera complementaria o alternativa también una filtración gaseosa de los gases de pirólisis, con el fin de purificar el polvo fino conjuntamente transportado con los residuos de pirólisis fijados al material a granel finamente dividido.

Eventualmente, la filtración de los productos gaseosos puede efectuarse también después de un aprovechamiento térmico de los gases de pirólisis que ya se ha efectuado, por ejemplo después de la combustión en una cámara de combustión, no obstante, la filtración en este lugar es más costosa por regla general a causa de la cantidad esencialmente mayor de gas.

40 Para los gases de pirólisis resultantes en el marco del procedimiento conforme al invento se presentan una serie de las más diversas finalidades de uso. Por ejemplo, el gas de pirólisis se puede emplear como gas de síntesis para procesos químicos y/o para el aprovechamiento térmico, o los gases de pirólisis pueden ser separados, mediante licuación parcial y/o adsorción por cambios de presión, en sus componentes gaseosos principales monóxido de carbono, hidrógeno y hidrocarburos. El monóxido de carbono separado se puede emplear entonces por ejemplo como gas de síntesis para el aprovechamiento material en procesos químicos, al igual que el hidrógeno separado, que sin embargo puede ser aprovechado térmicamente también de un modo directo. Los hidrocarburos resultantes se pueden emplear por ejemplo para el aprovechamiento térmico y/o material y/o como materiales combustibles.

45 En lugar de un aprovechamiento directo o en forma separada en sus componentes gaseosos, los gases de pirólisis pueden ser transformados, por medio de una reacción de desplazamiento del gas de agua por una reacción catalizada a unas temperaturas por debajo de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con vapor de agua, esencialmente en hidrógeno y dióxido de carbono, que son separados mediante procedimientos físicos de separación, empleándose el hidrógeno de nuevo para el aprovechamiento térmico y/o material y siendo el  $CO_2$  conducido de retorno parcialmente para la formación de la contracorriente en las zonas de reacción.

55 Con ayuda del procedimiento descrito en último término se puede producir hidrógeno puro a partir de productos de partida que contienen carbono de los más diferentes tipos, tales como por ejemplo una biomasa, materiales

sintéticos o similares, pudiendo ser reducida considerablemente la emisión de CO<sub>2</sub> mediante la conducción directa de una corriente parcial del dióxido de carbono resultante de retorno a las zonas de reacción.

5 Es especialmente preferido un complemento del procedimiento conforme al invento, en el sentido del que el gas de escape con CO<sub>2</sub>, que ha de ser tratado de manera renovada, sea generado en un proceso de combustión mediante utilización de combustibles fósiles y de que los gases de pirólisis resultantes se empleen de nuevo en el proceso de combustión. Por consiguiente, se puede reducir considerablemente el empleo de combustibles fósiles, pudiendo hacerse mención ya a la ventaja del procedimiento conforme al invento, de que unos materiales que contienen carbono de los más diferentes tipos se pueden emplear en el marco del tratamiento renovado de CO<sub>2</sub>.

10 Todavía otra forma de ejecución adicional del procedimiento, especialmente preferida, prevé que el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> se genere en unos procesos de calcinación, en los que los carbonatos son transformados en óxidos mediante separación de CO<sub>2</sub>, empleándose los gases de pirólisis resultantes en el caso del tratamiento renovado del CO<sub>2</sub> con el fin de aportar una parte de la energía térmica necesaria para el proceso de calcinación. De esta manera se pueden reducir considerablemente la emisiones de CO<sub>2</sub> en el caso de la producción de cal viva con un consumo muy intenso de CO<sub>2</sub>, habiéndose de mencionar como ventaja especial el hecho de que los hornos de cuba de calcinación que pasan a emplearse preferentemente en el marco del tratamiento renovado de CO<sub>2</sub> se aproximan mucho a los hornos de cuba de calcinación convencionales.

15 Es objeto de la presente solicitud también un dispositivo para la realización del procedimiento en una de las formas de ejecución antes descritas. Un tal dispositivo se describe en la reivindicación 20 y se aproxima amplísimamente en su ejecución técnica y en los requisitos a los hornos de cuba de calcinación convencionales, de manera tal que él se puede implementar en una asociación productiva de la industria de calcinación.

Seguidamente, con ayuda de la figura aneja, se discute con mayor detalle acerca de posibles formas de ejecución del presente invento.

25 La representación esquemática muestra en el lado derecho un procedimiento para el tratamiento renovado del gas de escape 12 que contiene CO<sub>2</sub>. La masa orgánica pirolizable es conducida en este caso en un lecho de reacción a base de óxido de calcio en forma de trozos gruesos a través de cuatro etapas de reacción 1, 2, 3, 4. Según las necesidades, se le pueden añadir al lecho de reacción adicionalmente todavía unos materiales portadores de carbono. En la primera etapa, la etapa 1 de generación de gases de combustión, la masa orgánica es pirolizada térmicamente en condiciones reductoras para dar hidrocarburos de cadena corta e hidrógeno mediante generación de un coque de pirólisis y de un residuo. La temperatura en la primera etapa de reacción 1 es de 250 a 700 °C. En la segunda etapa de reacción, la etapa intermedia 2, se forman a una temperatura creciente residuos de la masa orgánica pirolizable y además hidrocarburos gaseosos e hidrógeno y el dióxido de carbono presente ya reacciona en contacto directo con el coque de pirólisis y eventualmente con los materiales portadores de carbono añadidos a la mezcla, para formar monóxido de carbono. En la tercera etapa de reacción, la etapa 3 de generación de monóxido de carbono, mediante incorporación adicional de energía térmica a 800 hasta 1600 °C el resto del coque de pirólisis y eventualmente los materiales portadores de carbono añadidos se convierten químicamente de manera total con dióxido de carbono en monóxido de carbono. En la cuarta etapa de reacción, la etapa de enfriamiento 4, los residuos sólidos de la reacción, que se componen de óxido de calcio en forma de trozos gruesos, de materiales residuales sólidos, que contienen cenizas, cloruro de calcio, hidróxido de calcio, metales pesados y halogenuros así como de polvo fino de óxido de calcio, a los que están fijados los residuos, se enfrían a una temperatura por debajo de 100 °C y se sacan a través de un dispositivo de dosificación 14. Después de haberlo sacado, el óxido de calcio en forma de trozos gruesos es separado de los demás residuos en 16 y es conducido en circuito para la formación renovada de un lecho de reacción de óxido de calcio. El óxido de calcio grueso es mezclado de nuevo con la masa orgánica pirolizable en 18 y - eventualmente mediante complemento del óxido de calcio consumido por uno de nueva aportación - es conducido a través de las cuatro etapas de reacción.

45 En contracorriente con la corriente cuantitativa de lecho sólido, el dióxido de carbono 12 - eventualmente diluido con otros gases a través de un dispositivo 13 mezclador de gases - es introducido en la etapa de enfriamiento 4, conducido a través de la etapa 3 de generación de monóxido de carbono, mediante transformación del coque de pirólisis con el CO<sub>2</sub> y eventualmente el agua, en monóxido de carbono y eventualmente hidrógeno y al comienzo de la etapa 1 de generación de gases de combustión es retirado por aspiración en común con los hidrocarburos formados así como con hidrógeno a través de un dispositivo 20 de retirada por aspiración. En este caso la corriente gaseosa conducida en contracorriente atraviesa totalmente el lecho de reacción y experimenta en la etapa 3 de generación de monóxido de carbono, por medio de un quemador que se conecta en caso necesario, una alimentación adicional de gases calientes en forma de una mezcla gaseosa a base de CO<sub>2</sub> y eventualmente de oxígeno adicional y/o de otros gases tales como p.ej. nitrógeno o vapor de agua. Estos gases calientes pueden ser generados mediante una combustión de una carga básica con combustibles fósiles, pasando a emplearse aquí también unos combustibles ricos en azufre, puesto que los óxidos de azufre resultantes, de una manera similar a como lo hacen el cloro y los metales pesados, son fijados y combinados en forma de sulfuros en el polvo de óxido de calcio. La combustión de una carga básica se puede complementar también mediante el empleo de gases de pirólisis.

La mezcla gaseosa retirada por aspiración en la etapa de reacción 1 a través del dispositivo 20 de retirada por aspiración, que en lo esencial contiene  $H_2$ ,  $CO$ , hidrocarburos y eventualmente otros gases, es subdividida a través de un dispositivo de filtro 22 en diferentes fracciones. Por una parte, el polvo fino conjuntamente transportado en la corriente gaseosa que contiene residuos de pirólisis, que están fijados a un óxido de calcio finamente dividido, es separado. Por otra parte, los gases de combustión 24, después de la separación del polvo fino, se separan en forma de una mezcla de hidrocarburos de cadena corta, de hidrógeno y de monóxido de carbono.

En el procedimiento, los gases de combustión pueden ser además separados, de manera tal que se obtenga monóxido de carbono separado del hidrógeno y de los hidrocarburos como un posible gas de síntesis 26 y que los hidrocarburos sean obtenidos como posibles materiales de calefacción / combustibles 28. El hidrógeno puede ser obtenido y aprovechado como materia prima química.

Otro modo de procedimiento ventajoso adicional consiste en transformar la mezcla de reacción, después de la separación del polvo fino, por medio de una reacción de desplazamiento del gas de agua 30 mediante una reacción catalizada con vapor de agua, esencialmente en hidrógeno y dióxido de carbono.

Alternativamente, también se puede prescindir de una separación o respectivamente transformación de los componentes gaseosos, y la mezcla a base de hidrocarburos de cadena corta, de hidrógeno y de monóxido de carbono se puede aprovechar térmicamente de un modo directo.

El monóxido de carbono resultante en grandes cantidades mediante la alimentación de  $CO_2$  es aportado en el caso presente para el aprovechamiento térmico a un proceso de producción industrial paralelo, p.ej. representado en la Figura 1 como un proceso de calcinación de cal, que se lleva a cabo en cuatro hornos de combustión 5 hasta 8. El dióxido de carbono, resultante en este caso de manera renovada en el gas de escape, puede ser aprovechado de nuevo de modo total o también parcial en la generación de gases de combustión. Se muestra el aprovechamiento de los gases de pirólisis o gases de combustión en todos los hornos de combustión empleados 5, 6, 7, 8, siendo tratados de nuevo solamente los gases de escape que contienen  $CO_2$  de los dos hornos de combustión 7 y 8. En este caso es especialmente ventajoso hacer funcionar el proceso de calcinación de cal con oxígeno puro o con un aire enriquecido en oxígeno como gas de oxidación, puesto que este caso se obtiene un gas de escape altamente concentrado, que contiene  $CO_2$ . Esto es ventajoso en comparación con el modo de ejecución con aire de combustión, puesto que no se incorpora nada, o se incorpora solamente poca cantidad, de un gas inerte (nitrógeno) en la generación del gas de combustión. Unas altas proporciones de un gas inerte conducen a una muy alta carga con gas y limitan de esta manera la capacidad de aprovechamiento renovado en la generación de gases de combustión así como el poder calorífico del gas de combustión producido.

El dispositivo 10 para la realización del procedimiento prevé la alimentación del lecho de reacción, que contiene la masa orgánica pirolizable, a través de una tolva 32. La tolva está abierta por arriba y garantiza una reserva constante de masa pirolizable en el lecho de reacción. La realización de la reacción puede efectuarse a través del contenido de dióxido de carbono de la mezcla gaseosa separada por aspiración y determina de esta manera, por un lado, la velocidad con la que el dispositivo de dosificación 14 conduce a la corriente cuantitativa de materiales sólidos de una manera continua a través de las cuatro etapas de reacción y, por otro lado, la cantidad de energía térmica adicional que se incorpora en la etapa de reacción 3 a través de un dispositivo de quemadores 34.

Los residuos de metales pesados, eventualmente contenidos, experimentan mediante el enfriamiento por medio del dióxido de carbono alimentado por el lado de salida a la corriente cuantitativa de material sólido, antes de sacarlos, un enfriamiento directo superficial con  $CO_2$ .

Tanto los halógenos como también los metales pesados, que pueden estar contenidos en la masa orgánica pirolizable, dan como resultado un polvo fino y unos materiales residuales sólidos en forma de óxidos o respectivamente hidróxidos o halogenuros fijados a partículas de óxido de calcio.

De manera preferida la etapa 1 de generación de gases de combustión tiene una introducción controlada de oxígeno 36 eventualmente con una introducción adicional de un gas de combustión, con el que por oxidación posterior al resbalar posteriormente un material pirolizable de nueva aportación se mantiene un perfil de temperaturas previamente determinado en esta etapa de reacción.

En el procedimiento antes descrito, unos contenidos variables de halógenos hasta de 50 % en la masa orgánica pirolizable se pueden transformar en productos pobres en materiales contaminantes dañinos, puesto que los halógenos en contacto directo con el lecho de óxido de calcio resultan en forma de polvo fino y materiales residuales sólidos como halogenuros de calcio y halogenuros de metales en forma de materiales sólidos. Los valores límites para la emisión de dioxinas y furanos se respetan con seguridad.

Además, los metales pesados son fijados y combinados también en forma de óxidos a partículas de óxido de calcio e hidróxido de calcio y se separan en forma sólida en los materiales residuales sólidos y en el polvo fino. Se pueden



aprovechar aquí unas masas orgánicas pirolizables con un alto contenido de metales pesados, sin que se llegue a una contaminación de los gases de combustión generados.

5 La obtención de energía en forma de monóxido de carbono, que a continuación es quemado para dar dióxido de carbono y en tal caso pone en libertad energía térmica, permite el abastecimiento de procesos industriales con energía térmica a través de una red de conducciones de gas.

**Ejemplos de realización**

Los siguientes Ejemplos de realización deben explicar el presente invento, pero no limitarlo.

**Ejemplo 1**

10 En una instalación piloto (experimental) correspondiente al dispositivo 10, un lecho de reacción que se componía de cal viva en forma de trozos gruesos, se condujo en circuito continuamente en un caudal cuantitativo de 1.500 kg/h. La calefacción de la etapa 3 de generación de monóxido de carbono con gas natural y oxígeno se ajustó a través de un sistema de quemadores 34 de tal manera que en la etapa 1 de generación de gases de combustión reinase una temperatura de 550 a 600 °C y en la etapa 3 de generación de monóxido de carbono reinase una temperatura de aproximadamente 1.100 a 1.200 °C. Al lecho de reacción se le añadieron continuamente 600 kg/h de una fracción de materiales sintéticos mixtos (con un poder calorífico de 6,94 kW/kg y con un contenido de cloro de 1,6 %) y 1.500 kg/h de hulla (carbón graso con un contenido de carbono de aproximadamente 73,5 %). Al mismo tiempo, a través de la etapa de enfriamiento 4, se introdujo dosificadamente dióxido de carbono 12 con un caudal cuantitativo de 2.000 kg/h.

20 El gas de combustión resultante fue separado por aspiración a partir de la etapa 1 de generación de gases de combustión mediante un soplante de gas a través de un filtro 22 de gases, estable térmicamente, y de un refrigerante de gases, conectado detrás.

Después de que se hubo alcanzado un estado de funcionamiento estable en funcionamiento continuo, se han ajustado establemente los parámetros de funcionamiento en el caso de una cantidad alimentada de 300 kg/h de gas natural. Estos se representan en la siguiente Tabla 2.

25 Tabla 2

Temperatura de la etapa 1 de generación de gases de combustión	580 a 630 °C
Temperatura de la etapa intermedia 2	870 a 910 °C
Temperatura de la etapa 3 de generación de monóxido de carbono	1.100 a 1.200 °C
Temperatura de la etapa de enfriamiento 4	40 a 70 °C
Temperatura a la entrada en la filtración de gases	430 a 540 °C
Temperatura a la salida del refrigerante de gases	45 a 50 °C
Presión en la etapa de generación de gases de combustión	- 50 a - 30 mbar
Presión en la etapa de generación de monóxido de carbono	10 a 25 mbar

Con el fin de conseguir una gasificación completa de la cantidad total de carbono introducida en el reactor, se añadió dosificadamente de modo adicional agua en un caudal cuantitativo de 1.750 kg/h en la etapa 3 de generación de monóxido de carbono.

30 El caudal cuantitativo del gas de combustión detrás del refrigerante de gases se midió continuamente y la composición se determinó mediante una analítica del gas. La subsiguiente Tabla 3 muestra los valores promedios determinados:

Tabla 3

Caudal cuantitativo del gas de combustión (detrás del refrigerante de gases)	8.058 Nm <sup>3</sup> /h
Poder calorífico (HU)	3,48 kW/Nm <sup>3</sup>
Contenido de monóxido de carbono	49,0 % en volumen
Contenido de hidrógeno	44,1 % en volumen
Contenido de metano	4,3 % en volumen
Contenido de etano	0,3 % en volumen
Dióxido de carbono	1,2 % en volumen

35 Con el fin de conseguir un funcionamiento ampliamente autotérmico, la cantidad de gas natural en el sistema de quemadores 34 fue reducida a 50 kg/h y para la compensación de la relación de carbono/oxígeno la cantidad añadida de hulla se aumentó en otros 1.000 kg/h hasta llegar a 2.500 kg/h y la cantidad de agua en la etapa de generación de monóxido de carbono se redujo a 1.000 kg/h.

Después de haberse ajustado un estado de funcionamiento estacionario estable se establecieron una cantidad de gas y una composición gaseosa modificada. Los datos se representan en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Caudal cuantitativo del gas de combustión (detrás del refrigerante de gases)	7.876 Nm <sup>3</sup> /h
Poder calorífico (HU)	3,56 kW/Nm <sup>3</sup>
Contenido de monóxido de carbono	62,8 % en volumen
Contenido de hidrógeno	28,8 % en volumen
Contenido de metano	5,2 % en volumen
Contenido de etano	0,3 % en volumen
Dióxido de carbono	1,5 % en volumen

- 5 Durante esta fase del ensayo, junto a la analítica del gas representada en la Tabla 4, se retiró por aspiración isocinéticamente una corriente parcial del gas en bruto delante de la instalación de filtro 22 de gases, y el gas caliente se condujo a través de un dispositivo separador de polvo enfriado a 0 hasta 5 °C. Con el polvo allí separado, que en estas condiciones de temperatura contiene casi cuantitativamente la totalidad de las dioxinas y los furanos resultantes eventualmente, se llevó a cabo una analítica de las dioxinas y los furanos. Los resultados están representados en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

Dioxinas/furanos (PCDF/ PCDD) Contenido TEQ (WHO) excluyendo a los.BG [a] [ng/kg]	Dioxinas/furanos (PCDF/ PCDD) Contenido TEQ (WHO) incluyendo a los.BG [b] [ng/kg]
< 10	< 10

TEQ = Equivalente tóxico      WHO = Organización Mundial de la Salud      BG = gases de combustión

- 15 A partir de otros procedimientos de aprovechamiento térmico de fracciones de materiales sintéticos que contienen halógenos, en tales polvos de pirólisis o también de combustión se conocen como absolutamente usuales unos contenidos de dioxinas y furanos > 1.000 ng/kg de TEQ.

A partir del funcionamiento estacionario resulta el siguiente balance de energía y CO<sub>2</sub>:

Al sistema se le aportaron:

50 kg/h de un gas natural	
corresponden a un poder calorífico (HU) de: 2.500 kg/h de hulla,	0,69 MW/h
corresponden a un poder calorífico (HU) de: 1.000 kg/h de agua	19,9 MW/h
600 kg/h de materiales sintéticos mixtos (recargo para evacuación)	2.000 kg/h de CO <sub>2</sub>

- 20 A partir del sistema se obtuvieron:

7.876 Nm <sup>3</sup> /h de un gas de combustión	
con un poder calorífico de:	3,56 KW/Nm <sup>3</sup>
corresponde a un equivalente total de energía	
del gas de combustión de:	28,04 MW/h
CO <sub>2</sub> residual en el gas de combustión	236 kg/h

Resultado:

- 25 En el Ejemplo 1 se pudo llevar a cabo la reforma de un caudal cuantitativo de 1.764 kg/h de CO<sub>2</sub> mediante generación de gas de combustión nuevo, empleando un caudal cuantitativo de 600 kg/h de una fracción de desechos de materiales sintéticos mixtos, con un poder calorífico (HU) de 6,94 kW/kg y 1,6 % de cloro, como fuente portadora de energía y parcialmente como suministradora de carbono en el procedimiento conforme al invento. El balance de carbono fue compensado mediante el empleo adicional de 2.500 kg/h de hulla (carbón graso) como material portador de carbono y de 1.000 kg/h de agua. No se pudo detectar la formación de dioxinas y furanos en el polvo de gas en bruto.

**Ejemplo 2**

5 En una instalación piloto correspondiente al dispositivo 10, un lecho de reacción que se componía de una cal viva en forma de trozos gruesos se condujo en circuito continuamente en un caudal cuantitativo de 1.500 kg/h. La calefacción de la etapa 3 de generación de monóxido de carbono con gas natural y oxígeno se ajustó a través de un sistema de quemadores 34 de tal manera que en la etapa 1 de generación de gases de combustión reinase una temperatura de 550 a 600 °C y en la etapa 3 de generación de monóxido de carbono reinase una temperatura de aproximadamente 1.100 a 1.200 °C. Al lecho de reacción se le añadieron continuamente 600 kg/h de una fracción de materiales sintéticos mixtos (con un poder calorífico de 6,94 kW/kg y con un contenido de cloro de 1,6 %) y 2.000 kg/h de madera de desecho (madera A4 cargada con un contenido de carbono de aproximadamente 39,9 %). Al mismo tiempo se introdujo dosificadamente a través de la etapa de enfriamiento 4 dióxido de carbono 12 con un caudal cuantitativo de 2.000 kg/h.

El gas de combustión resultante se separó por aspiración desde la etapa 1 de generación de gas de combustión mediante un soplante de gas a través de un filtro de gases, estable térmicamente, y de un refrigerante de gases, conectado detrás.

15 Después de que se hubo alcanzado un estado de funcionamiento estable en funcionamiento continuo, se han ajustado de manera estable los parámetros de funcionamiento en el caso de una cantidad alimentada de 300 kg/h de gas natural. Estos parámetros se representan en la siguiente Tabla 6.

Tabla 6

Temperatura de la etapa 1 de generación de gases de combustión	520 a 590 °C
Temperatura de la etapa intermedia 2	780 a 820 °C
Temperatura de la etapa 3 de generación de monóxido de carbono	1.000 a 1.100 °C
Temperatura de la etapa de enfriamiento 4	30 a 55 °C
Temperatura a la entrada en la filtración de gas	425 a 470 °C
Temperatura a la salida del refrigerante de gas	20 a 35 °C
Presión en la etapa de generación de gases de combustión	- 50 a - 30 mbar
Presión en la etapa de generación de monóxido de carbono	10 a 25 mbar

20 Con el fin de conseguir una gasificación completa de la cantidad total de carbono introducida en el reactor se añadió dosificadamente de modo adicional agua en un caudal cuantitativo de 1.000 kg/h en la etapa 3 de generación de monóxido de carbono.

El caudal cuantitativo del gas de combustión detrás del refrigerante de gas se midió continuamente y se determinó la composición mediante una analítica del gas. La subsiguiente Tabla 7 muestra los valores promedios determinados:

25 Tabla 7

Caudal cuantitativo del gas de combustión (detrás del refrigerante de gases)	7.614 Nm <sup>3</sup> /h
Poder calorífico (HU)	3,26 kW/Nm <sup>3</sup>
Contenido de monóxido de carbono	48,0 % en volumen
Contenido de hidrógeno	35,6 % en volumen
Contenido de metano	5,3 % en volumen
Contenido de etano	0,4 % en volumen
Dióxido de carbono	2,3 % en volumen

30 Con el fin de conseguir un funcionamiento ampliamente autotérmico, la cantidad de gas natural en el sistema de quemadores 34 fue reducida a 50 kg/h y para la compensación de la relación de carbono/oxígeno la cantidad añadida de madera usada se aumentó en otros 2.000 kg/h hasta llegar a 4.000 kg/h y se interrumpió la cantidad de agua en la etapa de generación de monóxido de carbono.

Después de haber ajustado un estado de funcionamiento estacionario estable se establecieron una cantidad de gas y una composición del gas modificadas. Los datos se representan en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8

Caudal cuantitativo de gas de combustión (detrás del refrigerante de gases)	7.384 Nm <sup>3</sup> /h
Poder calorífico (HU)	3,21 kW/Nm <sup>3</sup>
Contenido de monóxido de carbono	60,3 % en volumen
Contenido de hidrógeno	16,3 % en volumen
Contenido de metano	6,7 % en volumen
Contenido de etano	0,4 % en volumen
Dióxido de carbono	3,0 % en volumen

5 Durante esta fase del ensayo, junto a la analítica de gas representada en la Tabla 8 se retiró por aspiración isocinéticamente una corriente parcial del gas en bruto delante de la instalación de filtro 22 de gases y el gas caliente se condujo a través de un dispositivo separador de polvo enfriado a 0 hasta 5 °C. Con el polvo allí separado, que en estas condiciones de temperatura contiene casi cuantitativamente la totalidad de las dioxinas y los furanos resultantes eventualmente, se llevó a cabo una analítica de las dioxinas y los furanos. Los resultados están representados en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9

<b>Dioxina/furano (PCDF/ PCDD)</b> Contenido TEQ (WHO) excluyendo ..a los BG [a] [ng/kg]	<b>Dioxina/furano (PCDF/ PCDD)</b> Contenido TEQ (WHO) incluyendo ..a los BG [b] [ng/kg]
< 10	< 10

10 A partir de otros procedimientos de aprovechamiento térmico de fracciones de materiales sintéticos que contienen halógenos, en tales polvos de pirólisis o también de combustión se conocen como absolutamente usuales unos contenidos de dioxinas y furanos > 1.000 ng/kg de TEQ.

A partir del funcionamiento estacionario resulta el siguiente balance de energía y de CO<sub>2</sub>:

Al sistema se le aportaron:

50 kg/h de gas natural que corresponden a un poder calorífico (HU) de:	
4.000 kg/h de madera usada que corresponde a un poder calorífico de (HU) de:	0,69 mW/h
600 kg/h de materiales sintéticos mixtos (recargo para evacuación)	16,18 mW/h
2.000 kg/h de CO <sub>2</sub>	

15

A partir del sistema se obtuvieron:

7.384 Nm <sup>3</sup> /h de gas de combustión con un poder calorífico de:	3,21 KW/Nm <sup>3</sup>
Que corresponden a un equivalente total del gas de combustión de:	23,70 MW/h
CO <sub>2</sub> restante en el gas de combustión	424 kg/h

Resultado:

20 En el Ejemplo 2 se pudo llevar a cabo la reforma de un caudal cuantitativo de 1.577 kg/h de CO<sub>2</sub> mediante generación de gas de combustión nuevo, empleando un caudal cuantitativo de 600 kg/h de una fracción de desechos de materiales sintéticos mixtos, con un poder calorífico (HU) de 6,94 kW/kg y 1,6 % de cloro, como fuente portadora de energía y parcialmente como suministradora de carbono en el procedimiento conforme al invento. El balance de carbono fue compensado mediante el empleo adicional de 4,000 kg/h de madera usada como material portador de carbono. No se pudo detectar la formación de dioxinas y furanos en el polvo de gas en bruto.

25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento renovado de gases de escape que contienen CO<sub>2</sub> en un proceso de reducción de múltiples etapas, siendo conducido el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> en contracorriente con una corriente de masa de material sólido a base de un material a granel no gasificable y de una masa orgánica descomponible térmicamente, que contiene no solamente carbono, a través de varias zonas (4, 3, 2, 1) hasta llegar a una zona de compensación de la presión y siendo transformado en tal caso en gases de pirólisis, realizándose que en la dirección de flujo de la corriente de masa de material sólido:
- a. en una etapa (1) de generación de gases de combustión la masa orgánica se descompone térmicamente a 250 - 700 °C en condiciones reductoras para dar hidrocarburos de cadena corta, hidrógeno y monóxido de carbono mediando generación de coque y de un residuo,
  - b. en una etapa intermedia (2) se lleva a cabo a una temperatura creciente una oxidación del coque, siendo el monóxido de carbono resultante separado por aspiración en contra de la corriente de masa de material sólido en dirección a la etapa (1) de generación de gas de combustión,
  - c. en una etapa (3) de generación de monóxido de carbono, los residuos de coque que han quedado a 800-1.600 °C se transforman totalmente con dióxido de carbono en monóxido de carbono mediando ajuste de la presión y de la temperatura de acuerdo con el equilibrio de Boudouard,
  - d. en una etapa de enfriamiento (4) los materiales residuales sólidos y el material a granel no gasificable en forma de trozos gruesos se enfrían en contracorriente con CO<sub>2</sub> hasta por debajo de 100 °C y se sacan,
  - e. por lo menos el material a granel no gasificable sacado, después de la retirada se aporta de retorno nuevamente al circuito.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa intermedia (2) se ajusta una temperatura de 600 - 1.000 °C y se reduce la presión, de manera tal que en esta etapa una pirólisis de la masa orgánica y la reacción en equilibrio de Boudouard transcurren uno junto a otra a una baja presión y una baja temperatura.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los gases de pirólisis se retiran mediante un dispositivo de aspiración (20), que genera la depresión en la etapa intermedia.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** en una zona de compensación de la presión (31) por encima de la zona (1) de generación de gases de combustión se emplea una mezcla de materiales a granel uno grueso y otro finamente dividido como almacén de presión.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** se efectúa una regulación de la temperatura y de la presión de la composición de las masas de material sólido y/o de la velocidad de paso de éstas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** una regulación de la temperatura y de la presión se efectúa a través de la relación de la masa orgánica descomponible térmicamente aportada al CO<sub>2</sub> y al gas que contiene oxígeno añadido eventualmente.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** a la corriente de masa de material sólido se le añade adicionalmente un material portador de carbono.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** se introducen dosificadamente agua y/o vapor de agua en la etapa de enfriamiento (4), en la etapa intermedia (2) o en la etapa (3) de generación de monóxido de carbono.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** el proceso de reducción en múltiples etapas se lleva a cabo en un horno de cuba de calcinación (10), siendo conducido el material a granel a través de la cuba del horno desde arriba hacia abajo, de manera tal que los componentes que contienen carbono son disociados térmicamente mediando una amplia exclusión del oxígeno y mediando producción de unos gases de pirólisis que contienen moléculas de cadena corta con una longitud de cadena < C<sub>4</sub> y de un coque de pirólisis, y siendo los gases de pirólisis resultantes separados por aspiración desde el horno de cuba de calcinación y empleándose preferiblemente como material a granel unos materiales calcinados de carácter básico, sus compuestos precursores o materiales a granel inertes, preferiblemente en la forma de cal viva (CaO).
10. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** para la conducción de retorno al circuito el material a granel con una granulometría en el intervalo de 0,5 - 15 cm se saca después de la retirada desde la etapa de enfriamiento.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el gas de pirólisis es purificado a través de una filtración (22) de gases con respecto del polvo fino conjuntamente transportado, que contiene unos residuos de pirólisis, que están fijados a un material a granel en forma de partículas finas.

5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** los gases de pirólisis se emplean como un gas de síntesis (26) para procesos químicos y/o para el aprovechamiento térmico, los gases de pirólisis se separan, mediante licuación parcial y/o adsorción por cambio de presiones, en sus componentes gaseosos monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos, empleándose el monóxido de carbono como un gas de síntesis (26) para el aprovechamiento material en procesos químicos, empleándose el hidrógeno separado para el aprovechamiento térmico y/o material y/o empleándose los  
10 hidrocarburos (28) para el aprovechamiento térmico y/o material y/o como combustibles, o los gases de pirólisis se transforman mediante una reacción de desplazamiento del gas de agua (30) por una reacción catalizada a unas temperaturas por debajo de 500 °C con vapor de agua, en lo esencial en hidrógeno y dióxido de carbono, que son separados mediante procedimientos físicos de separación, siendo empleado el hidrógeno para el aprovechamiento térmico y/o material y siendo el CO<sub>2</sub> resultante devuelto parcialmente para la  
15 formación de la contracorriente.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque** el gas de escape con CO<sub>2</sub> que ha de ser tratado renovadamente se genera en un proceso de combustión mediando utilización de combustibles fósiles y los gases de pirólisis resultantes en el caso del tratamiento renovado se emplean de nuevo en el proceso de combustión o el gas de escape que contiene CO<sub>2</sub> se genera en un proceso de calcinación (5, 6, 7, 8)  
20 en el que los carbonatos se transforman en óxidos mediante separación de CO<sub>2</sub>, siendo empleados los gases de pirólisis (20) resultantes en el caso del tratamiento renovado, con el fin de aportar una parte de la energía térmica necesaria para el proceso de calcinación.

14. Dispositivo para la realización de un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, que se compone de un horno de cuba vertical (10), en el que por el extremo superior está dispuesta una cuba de entrada  
25 (32) para la corriente cuantitativa de material y por el extremo inferior está dispuesto un dispositivo de retirada (14) para materiales residuales sólidos y cenizas, consistiendo la cuba de entrada (32) en una tolva vertical, que como recipiente de compensación de la presión está llena con una mezcla de un material a granel no gasificable y de una masa orgánica descomponible térmicamente, porque en un tramo superior (1) del horno de cuba (10) está dispuesto un dispositivo de aspiración (20) y de separación (22) para el gas y las partículas en forma de trozos finos, y en un  
30 tramo central (3) desembocan unas conducciones (34) de aportación de gas de combustión para la regulación de la temperatura del horno en la cuba (10) y porque por el extremo inferior (14) del horno de cuba (10) están previstas unas conducciones de aportación de gases (12, 13) para CO<sub>2</sub> y un gas que contiene oxígeno, que están equipadas con unos medios reguladores de las cantidades para el ajuste del equilibrio de Boudouard en el horno de cuba (10), estando previsto además un dispositivo (16) que, detrás del dispositivo de retirada (14) separa el material a granel  
35 no gasificable con respecto de los materiales residuales sólidos y lo devuelve a la cuba de entrada (32).

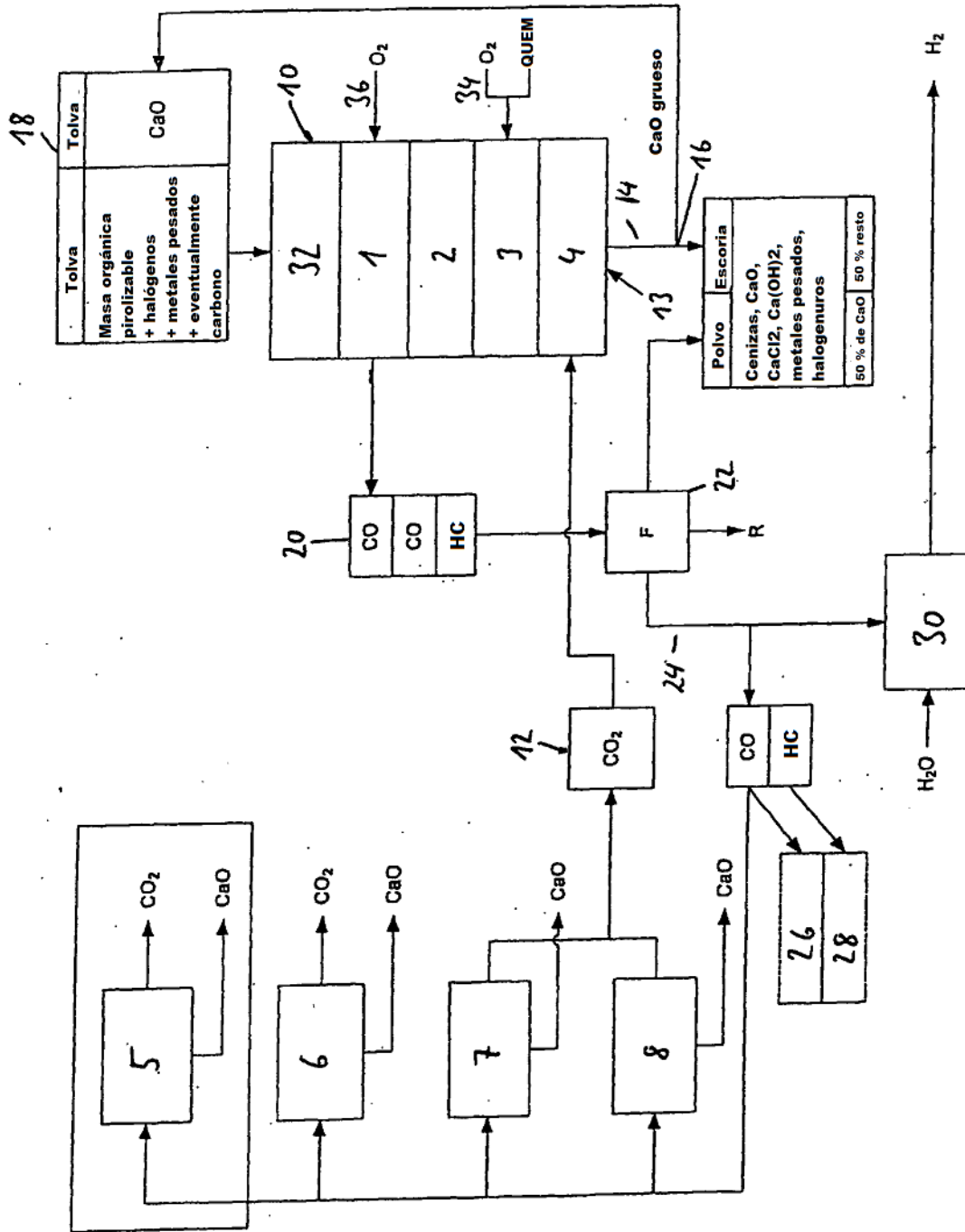


Fig. 1